Ueber den $\omega_1 \omega_2$-Diacetyladipinsäureaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät zu Leipzig

vorgelegt von

Marian Obrembski
aus Karolowka.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1886.

Meinen

theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Privatdocenten Dr. W. H. Perkin (junior), unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für seinen Beistand, den er mir mit Rath und That reichlich angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. v. Baeyer meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0031

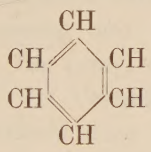
Einleitung.

Die Kohlenstoffverbindungen werden gewöhnlich in zwei verschiedene Klassen getheilt in die der Fett-Reihe und die der aromatischen Reihe.

Die Körper, die zu der ersten Klasse gehören, sind sämmtlich Derivate des Methans und zeichnen sich durch ihre kettenförmige Structur aus, wie z. B. das normale Hexan:

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$$

Aromatische Verbindungen dagegen leiten sich von einer viel complicirteren Basis ab, nämlich vom Benzol, welches, wie zuerst von Kekulé im Jahre 1865 betont wurde, die Constitution



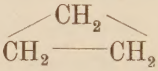
besitzt d. h. eine aus sechs Kohlenstoffatomen bestehende ringförmig geschlossene Kohlenstoffkette enthält.

Diese zwei Klassen von Verbindungen sind in ihrem chemischen Verhalten von einander gänzlich verschieden; während es leicht gelingt einen Fettkörper abzubauen, wird der Benzolring nur mit der grössten Mühe gesprengt.

Dieses Verhalten der aromatischen Verbindungen kann durch die Annahme erklärt werden, dass eine rinförmig ge-

schlossene Kette eine viel grössere Beständigkeit besitzt, wie eine offene. Ist diese Annahme richtig, so sollte man erwarten, dass auch Ringe, die weniger oder mehr als sechs Kohlenstoffatome enthalten, beständiger sein sollten als die entsprechenden offenen Ketten.

Sucht man nun diese Hypothese zu prüfen, so stösst man auf die merkwürdige Thatsache, dass solche Substanzen entweder ganz fehlen, oder von zweifelhafter Constitution sind. Erst in der letzten Zeit gelang es Freund[1]) durch die Einwirkung von Natrium auf Trimethylenbromid ein Gas zu erhalten, welches in seinem chemischen Verhalten sich als ganz verschieden von dem gewöhnlichen Propylen erwies und daher als das langesuchte Trimethylen

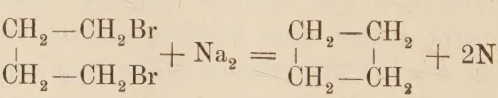


angesehen werden muss.

Aehnliche Versuche die grösseren Ringe, wie Tetramethylen, Pentamethylen etc. darzustellen, fehlen entweder ganz oder sind ohne Erfolg geblieben.

Da aber das Studium von Substanzen, welche ringförmig geschlossene Ketten enthalten, für die Theorie der Kohlenstoffverbindungen vom grossen Interesse sein musste, versuchte W. H. Perkin (jun.) auf synthetischem Wege zu solchen Körpern zu gelangen.

Sieht man sich um nach Methoden dieses zu erreichen, so liegt es am nächsten, die Freund'schen Versuche auf längere Ketten auszudehnen. Das Tetramethylen sollte entstehen durch die Einwirkung von Natrium auf das Tetramethylenbromid:



1) Monatsheft III. 622.

Das Tetramethylenbromid ist aber noch nicht bekannt und seine Darstellung dürfte wohl mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden sein.

Vielleicht könnte man vom Aethylencyanid ausgehend zum Ziel kommen, indem man dasselbe nach der Ladenburg'schen Methode[1]) durch die Einwirkung von Natrium und Alkohol in das Tetramethylendiamin überführt.

$$\begin{matrix} CH_2-CN \\ | \\ CH_2-CN \end{matrix} + 4\,H_2 = \begin{matrix} CH_2-CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-NH_2 \end{matrix}$$

Dieses Diamin könnte dann durch die Einwirkung von salpetriger Säure und darauf folgendes Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in das gewünschte Tetramethylenbromid übergeführt werden.

Eine zweite Methode, welche zu den Derivaten des Tetramethylens führen könnte, wäre die folgende:

Propylmalonsäureaether gibt bei der Behandlung mit Natriumaethylat eine Natriumverbindung,

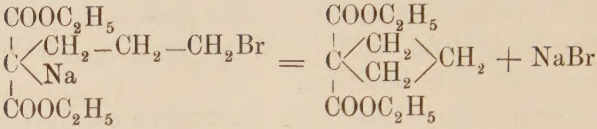
$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ C\!<\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_3 \\ Na \end{matrix} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

welche durch die Einwirkung von Alkylhalogene substituirte Propylmalonsäureaether gibt.

Gelang es nun den Propylmalonsäureaether so zu bromiren, dass das Brom in die ω-Stellung eintrete, so konnte man erwarten, dass dieser Körper durch die Einwirkung von Natriumaethylat eine Na-verbindung geben würde, welche durch Erhitzen unter Abscheidung von Bromnatrium und Bildung des Tetramethylendicarbonsäureaethers zersetzt werden sollte:

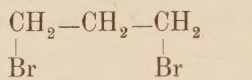
---

1) Berichte 18, 2956.

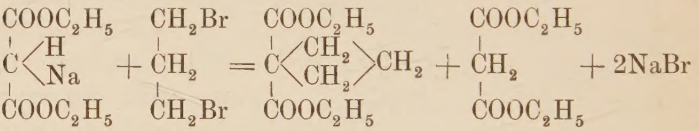


Es stellte sich aber bald heraus, dass der Propylmalonsäureaether durch Bromirung ein ganz anderes Bromsubstitutionsproduct liefert, indem das Brom stets in die an die Carbaethoxyle gebundene CH Gruppe eingreift.

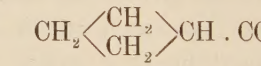
Diese Schwierigkeit kann man aber in der Weise umgehen, indem man mit einem Bromid arbeitet, welches das Bromatom von vornherein an der richtigen Stelle enthält, nämlich mit Trimethylenbromid



Behandelt man Natriummalonsäureaether mit Trimethylenbromid, so tritt lebhafte Reaction ein und es entsteht neben anderen Producten der Aether der Tetramethylendicarbonsäure nach folgender Gleichung:



Durch Verseifung erhält man die freie Tetramethylendicarbonsäure, welche dann durch Erhitzen leicht Kohlensäure abspaltet unter Bildung der Tetramethylenmonocarbonsäure:



Dass nun dieser Körper wirklich ein Tetramethylenderivat ist, wird aus den folgenden Betrachtungen klar hervorgehen.

Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureaether gibt es nur zwei mögliche Erklär-

ungen der Erscheinungen — entweder es entsteht ein Tetramethylenderivat, oder es bildet sich zuerst ein ω Brompropylmalonsäureaether, welches dann durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure nach der folgenden Gleichung zersetzt wird:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2Br \\ H \end{matrix}$$

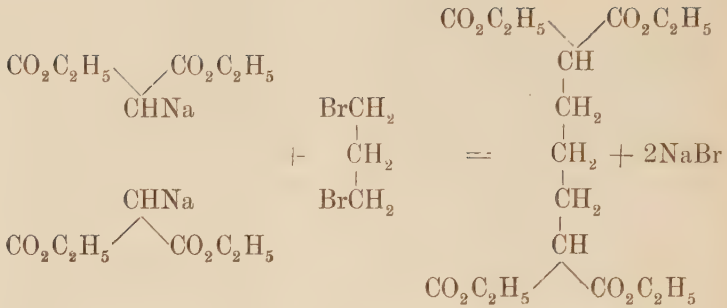
$$=\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2-CH=CH_2 \\ H \end{matrix} + HBr$$

Dieses Product ist aber nichts anderes als Allylmalonsäureaether, ein Körper, welcher sehr leicht durch die Einwirkung von Allyljodid auf Natriummalonsäureaether erhalten werden kann. Vergleicht man nun den Tetramethylendicarbonsäureaether mit diesem Allylmalonsäureaether, so stösst man sofort auf die auffallendsten Verschiedenheiten, sowohl in chemischen wie auch in physikalischen Eigenschaften. Man ist daher gezwungen anzunehmen, dass hier in der That ein Tetramethylenderivat entstanden ist.

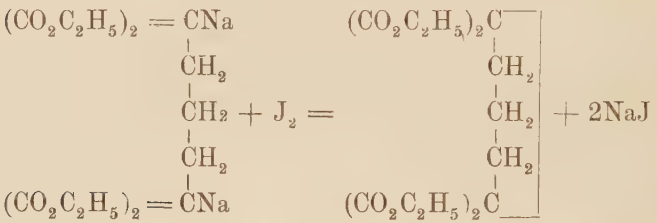
Will man jetzt weiter gehen und versuchen nach dieser Methode ein Pentamethylenderivat darzustellen, so musste man statt des Trimethylenbromid ein Tetramethylenbromid anwenden. Da aber, wie oben erwähnt, dieses Bromid nicht dargestellt worden ist und seine Darstellung im Grossen mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden sein dürfte, so musste man sich nach anderen Methoden umsehen und nach vielen Versuchen ist es schliesslich gelungen auf folgende Weise ein Pentamethylenderivat darzustellen.

Lässt man Trimethylenbromid auf die Natriumverbindung des Malonsäureaethers bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so entsteht als Hauptproduct der Reaction neben Tetramethylendicarbonsäureaether der Aether der Pentan-$\omega_2\omega_2$ -tetracarbonsäure[1]) nach der Gleichung:

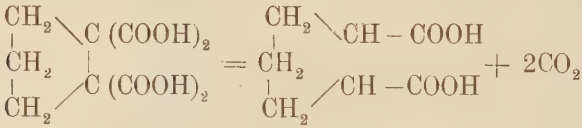
1) Berichte 18,3246. In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer Berichte 17,960.



Behandelt man nun die aetherische Lösung dieses Körpers mit Natriumaethylat, so scheidet sich eine Dinatriumverbindung aus, welche mit Jod glatt in den Aether der Pentamethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) übergeht.

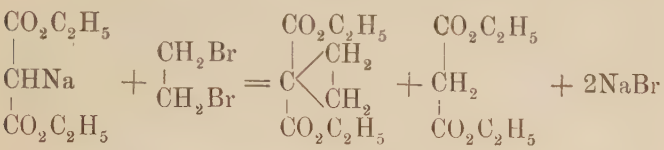


Beim Verseifen liefert dieser Aether die freie Säure, welche beim Erhitzen Pentamethylendicarbonsäure (1, 2) gibt:

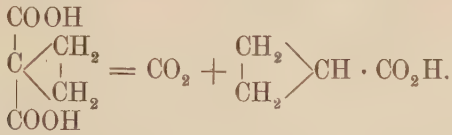


Versuche grössere Ringe nach verschiedenen Methoden darzustellen, sind im Gange, aber bis jetzt zu keinem Abschluss gekommen, dagegen wurde um Derivate des Trimethylens darzustellen die Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureaether eingehend untersucht. Aethylenbromid wirkt auf Natriummalonsäureaether bei 100° ein, wenn auch schwerer, wie das Trimethylenbromid, unter Ab-

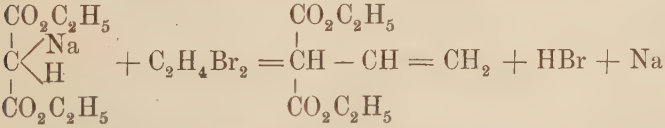
scheidung von Bromnatrium und Bildung des Trimethylendicarbonsäureaethers nach folgender Gleichung:



Dieser Aether giebt dann beim Verseifen die freie Säure, welche ähnlich der Tetramethylendicarbonsäure beim Erhitzen auf 200° in CO_2 und Trimethylencarbonsäure zerfällt:

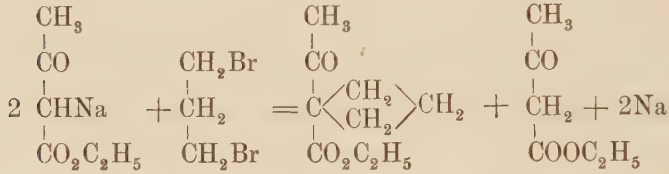


Leider ist es nicht möglich einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der Auffassung dieser Körper als Trimetylenderivate beizubringen, wie bei den Tetramethylenderivaten der Fall war, da das, dem Allylmalonsäureaether entsprechende Vinylderivat, nicht bekannt ist. Die Reaction zwischen Aethylenbromid und Natriummalonsäureaether könnte eben auch nach der folgenden Gleichung stattfinden:

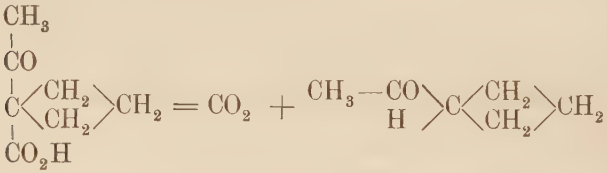


unter Bildung von Vinylmalonsäureaether und da es nicht gelingt den zum Vergleich nöthigen wirklichen Vinylmalonsäureaether durch die Einwirkung von Vinylbromid auf Natriummalonsäureaether zu gewinnen, so ist man auf indirecte Beweisgründe angewiesen, welche es wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht haben, dass diese Körper doch in der That Trimethylenderivate sind.

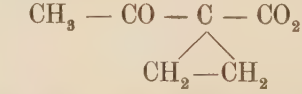
Wendet man bei diesen synthetischen Versuchen statt Malonsäureaether, Acetessigaether oder Benzoylessigaether an, so erhält man, wie zu erwarten war, ganz analoge Resultate. Lässt man z. B. auf Natracetessigaether Timethylenbromid einwirken, so erhält man als Hauptproduct der Reaction den Aether der Acetyltetramethylencarbonsäure (1, 1)



Dieser Aether zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, während alle bisher dargestellten substituirten Acetessigaether bei der Verseifung immer gespalten werden, gelingt es leicht aus dem Acetyltetramethylencarbonsäureaether durch Verseifen die freie Säure zu erhalten. Diese Acetyltetramethylencarbonsäure wird bei der Destillation in Acetyltetramethylen und Kohlensäure zersetzt:



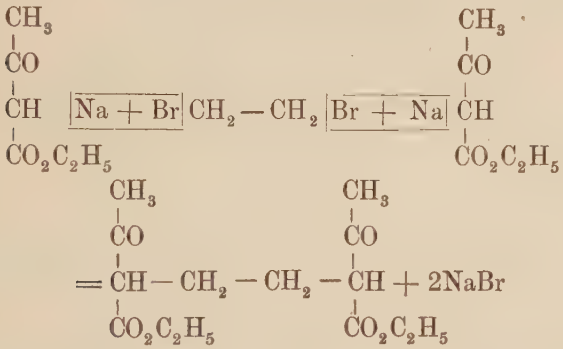
Lässt man Aethylenbromid auf Natriumacetessigaether einwirken, so verläuft die Reaction bei weitem nicht so glatt wie beim Trimethylenbromid, es entstehen ausser dem Aether der Acetyltrimethylencarbonsäure



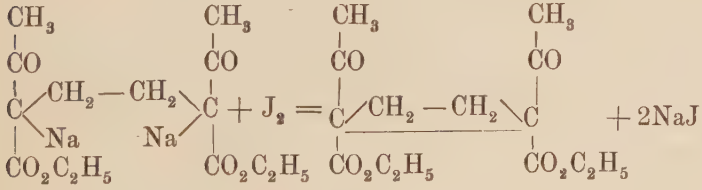
immer hochsiedende Oele, welche in dieser Abhandlung ausführlich beschrieben werden sollen. Bevor ich aber zu dem

experimentellen Theil dieser Arbeit übergehe, werde ich der Uebersichtlichkeit halber die darin erhaltenen Resultate kurz zusammenfassen.

Destillirt man das Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natracetessigaether mit Wasserdämpfen, so geht neben unverändertem Aethylenbromid und Acetessigaether aller gebildeter Acetyltrimethylencarbonsäureaether über, während ein dickes bräunlich gefärbtes Oel zurückbleibt, welches das Product der Einwirkung von 1 Mol. Aethylenbromid auf 2 Mol. Natracetessigaether ist:

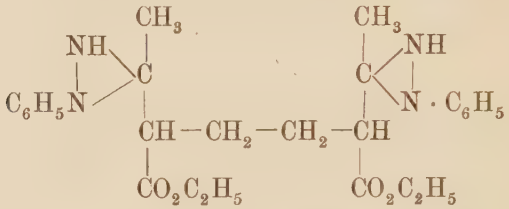


Dieser Aether kann entweder als $\omega_1\omega_2$-Diacetyladipinsäureaether oder als $\omega_1\omega_2$-Diacetylbutan-$\omega_1\omega_2$-dicarbonsäureaether bezeichnet werden. Beim Behandeln mit Natriumalkoholat gibt dieser Aether eine Dinatriumverbindung. Lässt man nun auf diese Dinatriumverbindung Jod einwirken, so wird Jodnatrium ausgeschieden und es entsteht der Aether der Diacetyltetramethylendicarbonsäure (1, 2, 1, 2)

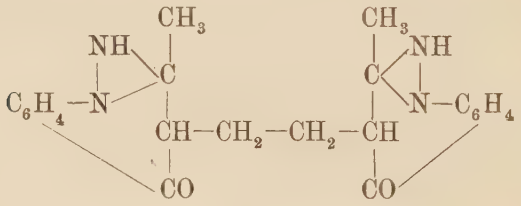


Die aus diesem Aether durch Verseifen erhaltene Diacetyltetramethylendicarbonsäure bildet aus Wasser umkrystallisirt farblose Blättchen, die bei 210° schmelzen.

Lässt man auf Diacetyladipinsäureaether bei 100° Phenylhydrazin einwirken, so entstehen zwei Körper von der Formel $C_{26}H_{34}N_4O_4$ und $C_{22}H_{22}N_4O_2$. Von diesen zwei Körpern ist $C_{26}H_{34}N_4O_4$ die wahre Dihydrazinverbindung des Diacetyladipinsäureaethers und kann daher mit dem Namen Diphenylizindiacetyladipinsäureaether belegt werden, er besitzt ohne Zweifel die Constitution:



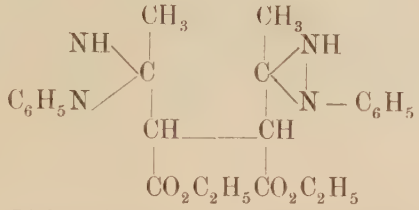
Der Körper $C_{22}H_{22}N_4O_2$ entsteht aus dem Diphenylizindiacetyladipinsäureaether durch Abspaltung von 2 Mol. Alkohol, indem die zwei Carbaethoxylgruppen in die zwei Phenylgruppen in die Orthostellung eingreifen; er besitzt also die folgende Zusammensetzung:



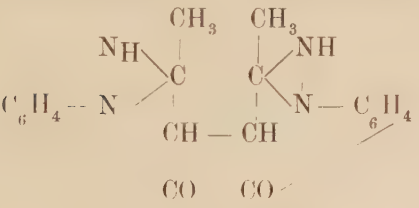
Dieser Körper ist also Aethylen-Di-Methyloxychinizin. Die eben beschriebenen Verbindungen entsprechen in jeder Beziehung den von Knorr und Bülow[1]) durch die Einwirkung

1) Berichte, 17, 2058.

von Phenylhydrazin auf Diacetbernsteinsäureaether erhaltenen Diphenylizindiacetbernsteinsäureaether und Di-Methyloxychinizin:

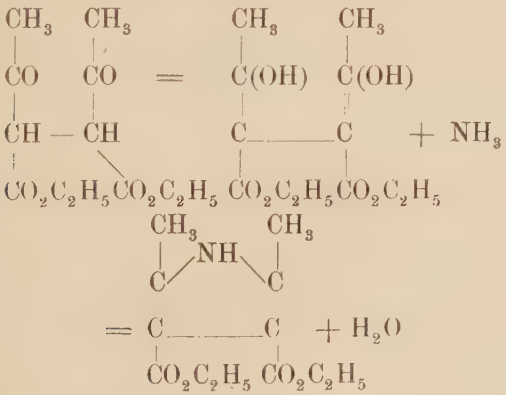


Diphenylizindiacetbernsteinsäureaether



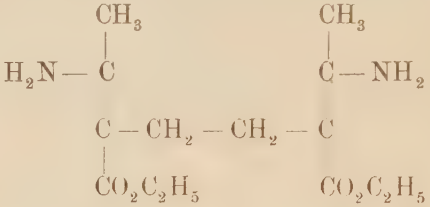
Di-Methyloxychinizin.

Knorr[1]) hat in seinen Untersuchungen über den Diacetbernsteinsäureaether unter anderem die interessante Beobachtung gemacht, dass derselbe durch die Einwirkung von Ammoniak unter Abspaltung von Wasser in den Dimethylpyrroldicarbonsäureaether übergeht:

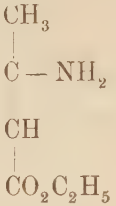


1) Berichte 18, 299.

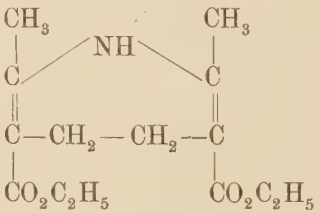
Fast ebenso leicht reagirt Diacetyladipinsäureaether mit Ammoniak unter Bildung eines sehr schönen Körpers, welcher aber ganz anders constituirt ist als der Dimethylpyrroldicarbonsäureaether; er gibt bei der Analyse Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{24}N_2O_4$ übereinstimmen und ist daher offenbar wie folgt zusammengesetzt:



Ganz ähnliche Beobachtungen hat Collie[1]) beim Studium der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigaether gemacht: er fand, dass bei dieser Reaction ein Körper entsteht, welchen er mit der Formel



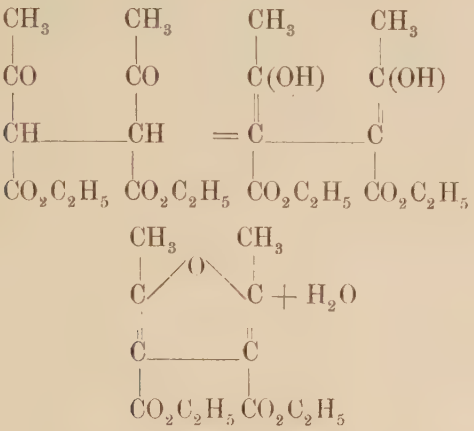
belegt. Es ist mir noch nicht gelungen, trotzdem ich unter verschiedenen Bedingungen gearbeitet habe, aus dem Diacetyladipinsäureaether einen Körper von der Formel



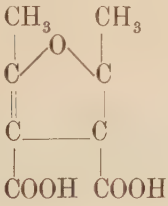
zu erhalten.

1) Ann. Chem. Pharm. 266, 299.

Eine der interessanten Eigenschaften des Diacetbernsteinsäureaethers ist sein Verhalten gegen wasserentziehenden Mitteln. Behandelt man nach Knorr[1]) diesen Aether mit conc. Schwefelsäure, so geht er in den Aether der Carbopyrotritarsäure über; auf Grund dieser leichten Abspaltung von Wasser hat Knorr diesen Vorgang folgender Weise formulirt:

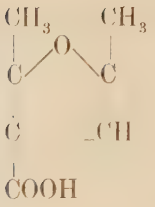


Die freie Carbopyrotritarsäure wurde daher mit der Formel

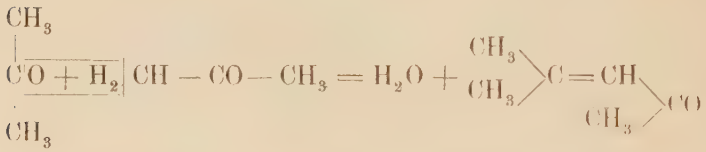


und die durch Abspaltung von CO_2 daraus entstehende Pyrotritarsäure mit der Formel

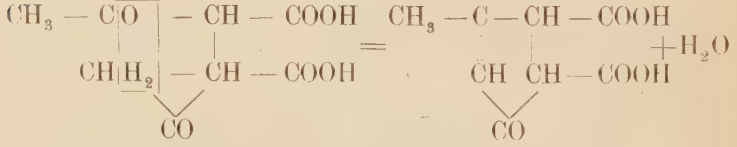
1) Berichte 17, 2863.



belegt werden. Durch die letzten Untersuchungen von Fittig[1]) über die Condensation von Acetessigaether mit Bernsteinsäure ist es indessen viel wahrscheinlicher, dass hier eine einfache Acetoncondensation vorliegt: analog der Bildung des Mesityloxyds:



und, dass die Carbopyrotritarsäure auf folgende Weise entsteht:[2])



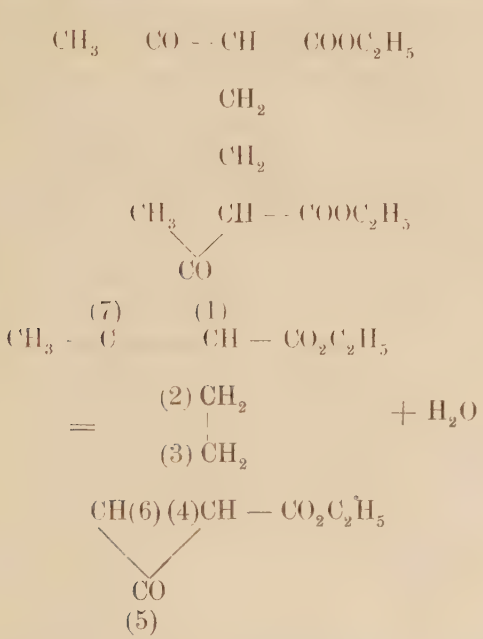
Diacetbernsteinsäure Carbopyrotritarsäure

Da der Diacetyladipinsäureaether dem Diacetbernsteinsäureaether analog constituirt ist, schien es von Interesse, die Wirkung von wasserentziehenden Mitteln auch auf diesen Aether auszudehnen.

1) Berichte 18, 3410.

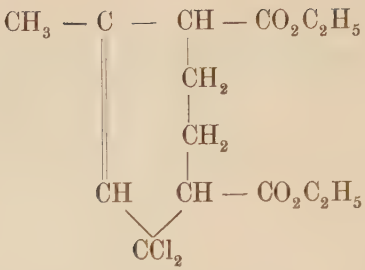
2) Der Einfachheit halber schreibe ich die Formel der Säure anstatt des Aethylaethers.

Behandelt man ihn mit conc. Schwefelsäure, so spaltet dieselbe sehr leicht Wasser ab unter Bildung eines bei 231° (225 mm) siedenden Oeles, welches bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_{14}H_{20}O_5$ übereinstimmen. Bei der Entstehung dieses Körpers scheint nun die Wasserabspaltung in dem vom Fittig angenommenen Sinne stattzufinden:

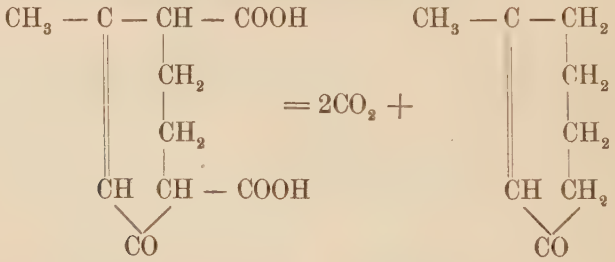


unter Bildung eines Körpers, welcher einen siebengliederigen Ring enthält. Dieser Körper wäre daher ein Heptamethylenderivat, d. h. ein 7 Methyl, 5 Keto, 6,7 Dehydroheptamethylen, 1,4 Dicarbonsäureaether.

Dieser Aether gibt beim Behandeln mit Fünffach Chlorphosphor bei gewöhnlicher Temperatur ein Dichlorderivat von der Formel



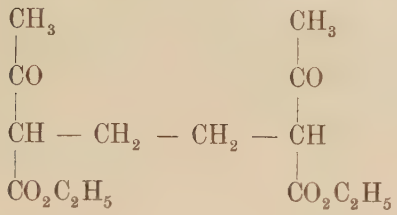
indem der Ketonsauerstoffatom durch Chlor ersetzt wird. Verseift man den Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaether mit alkoholischem Kali, so erhält man theils die freie Säure, welche aus Wasser in bei 189° schmelzenden Nadeln krystallisirt, theils aber einen bei 188° siedenden neutralen Körper, welcher aus dieser Säure durch Abspaltung von CO_2 entsteht und die Formel $C_8H_{12}O$



zu besitzen scheint. Dass die Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure eine Ketongruppe enthält, beweist ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem sie eine gelbe krystallinische Verbindung eingeht, deren Zusammensetzung mit der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$, also mit der des einfachen Hydrazinderivaten der Säure $C_{10}H_{12}O_5$ übereinstimmt.

Experimenteller Theil.

I. $\omega_1\omega_2$-Diacetyladipinsäureaether.



Zur Darstellung dieses Aethers verfährt man am besten auf folgende Weise:

In einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler verbunden, erhitzt man ein Gemenge von:

460 gr Acetessigaether (2 Mol.)
330 gr Aethylenbromid (1 Mol.)
83 gr Natrium (1 Mol.) in 900 gr abs. Alkohol gelöst acht Stunden auf dem Wasserbade. Das Natrium wird zuerst in Alkohol aufgelöst und dann unter Abkühlung das Gemisch von Aethylenbromid und Acetessigaether langsam zugegeben. Nach Beendigung der Reaction hat sich eine bedeutende Quantität von Bromnatrium abgeschieden, ohne aber dass das Gemisch neutral geworden ist. Zur Isolirung des Productes wird Wasser und etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das ausgeschiedene Oel zwei bis drei Mal mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wird dann eingedampft und das zurückbleibende Oel sofort mit Wasserdämpfen destillirt bis keine Oeltropfen mehr übergehen. Neben Acetyltrimethylencarbonsäureaether gehen unverändertes Aethylenbromid und Acetessigaether über, während ein bräunlich gefärbtes Oel zurückbleibt, welches mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Trocknen mit Chlor-

calcium und Abdestilliren des Aethers, erhält man den rohen Diacetyladipinsäureaether als dickes bräunliches Oel, welches behufs Reinigung zunächst in die Natriumverbindung übergeführt wird. Dies geschieht am besten folgendermassen: Zu einer Lösung der berechneten Menge Natrium (1 Mol.) in wenig absolutem Alkohol, gibt man etwa das fünffache Volum trockenen Aether und dann unter starker Abkühlung den Diacetyladipinsäureaether hinzu. Es scheidet sich sofort eine dicke gelblich gefärbte Natriumverbindung aus, welche zur Entfernung von fremden Beimengungen abgesaugt und mit alkoholhaltigem Aether gut gewaschen wird. Trägt man diese Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure ein, so wird sie unter Abscheidung eines fast farblosen Oeles sofort zersetzt. Dieses Oel, welches nahezu reiner Diacetyladipinsäureaether ist, wird mit Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung mit Soda gewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und der Aether abdestillirt. Das hintergebliebene Oel wird durch nochmalige Ueberführung in Na-Verbindung leicht rein erhalten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I.	0,2116 g	Substanz	gaben	0,4572 g	CO_2	und	0,1380 g	H_2O
II.	0,2130 g	„	„	0,4530 g	„	„	0,1530 g	„
III.	0,1988 g	„	„	0,4244 g	„	„	0,1409 g	„
IV.	0,1226 g	„	„	0,2632 g	„	„	0,0921 g	„

Berechnet für $C_{14}H_{22}O_6$	Gefunden			
C = 58,74	I. 58,92	II. 58,00	III. 58,22	IV. 58,55
H = 7,69	7,24	7,98	7,87	8,34
O = 33,57	—	—	—	—

Diese vier Analysen wurden mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt. Dieser $\omega_1\omega_2$-Diacetyladipinsäureaether bildet ein sehr dickes schwach riechendes wasserhelles Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Es ist mit Alkohol und Aether mischbar, aber unlöslich in Wasser. Von starken Alkalien wird es beim Schütteln sehr langsam aufgenommen.

Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine äusserst intensive dunkelrothviolette Färbung. Auf Zusatz von Natriumaethylat zu der aetherischen Lösung dieses Aethers scheidet sich die Natriumverbindung in hellgelben Flocken aus, welche nach dem Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether und Trocknen über Schwefelsäure in Vacuum mit folgendem Resultat analysirt wurde:

I. 0,2884 g Substanz gab 0,1199 g Na_2SO_4
II. 0,2605 g „ „ 0,1062 g „

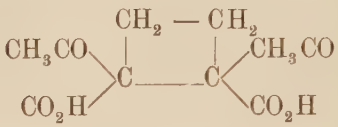
Berechnet für: $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNa \end{matrix} - CH_2 - CH_2 - \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CNa \end{matrix}$
$\begin{matrix} | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$

		Gefunden: I	II
Na	= 13,94	13,37	13,23

Diese Natriumverbindung ist in Alkohol etwas löslich, in Aether aber fast unlöslich. Durch Wasser wird sie langsam, durch Säuren aber sofort zersetzt unter Regeneriren des Diacetyladipinsäureaethers, welcher aber bei dieser Operation immer theilweise verseift wird, so dass die oben angeführte Reinigungsmethode immer mit Verlust verbunden ist.

Die Ausbeute an rohem Aether beträgt höchstens 20% des angewandten Acetessigaethers. Es wurden daher viele Versuche angestellt um die Ausbeute zu verbessern, aber ohne Erfolg. Lässt man das Gemisch von Aethylenbromid und Acetessigaether etwa 3 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich allerdings Diacetyladipinsäureaether, aber in noch geringerer Menge. Aus einem solchen Versuch mit 460 g Acetessigaether erhielt man nach der Destillation mit Wasserdampf nur 30 g Rohproduct.

II. Diacetyltetramethylendicarbonsäure (1, 2, 1, 2).



Diese Säure, deren Aether man erhält, wenn man die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureaethers mit Jod behandelt, wird am besten folgendermassen bereitet.

Reiner Diacetyladipinsäureaether wird in absolutem Aether gelöst und dann mit der berechneten Menge einer aetherischen Lösung von Natriumaethylat versetzt. Sobald die Natriumverbindung vollständig ausgeschieden ist, gibt man langsam unter Abkühlung die berechnete Menge Jod hinzu. Zuerst verschwindet die Farbe sofort, später aber langsamer, gewöhnlich wird die ganze Menge Jod nicht verbraucht. Zur Isolirung des Productes gibt man Wasser hinzu, entfärbt mit schwefliger Säure und trennt die aetherische Lösung von der wässerigen Mutterlauge. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches dann durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali sofort in die Säure übergeführt wird. Nach dem Verjagen des Alkohols durch Eindampfen wird das braun gefärbte Product mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit frisch ausgeglühter Thierkohle gekocht und filtrirt. Das Filtrat, welches immer noch bräunlich gefärbt ist, wird dann mit Schwefelsäure angesäuert und bei etwa 40° tüchtig geschüttelt. Auf diese Weise ballen sich die harzigen Verunreinigungen zusammen, während die Säure in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Extrahiren mit Aether erhält man eine nur noch schwach gelblich gefärbte aetherische Lösung, welche beim Verdunsten die Säure in harten Krusten abscheidet. Behufs Reinigung wurde die Säure in wenig heissem

Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die reine Substanz in perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche noch 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1509 g Substanz gaben 0,2520 g CO_2 und 0,0853 g H_2O
I. 0,3015 g „ bei 80° — 90° getr. verloren 0,0406 g H_2O
II. 0,3664 g „ „ 100°—110° „ „ 0,0498 g H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$:	Gefunden:
C = 45,45	45,54
H = 6,06	6,28
O = 34,86	—
H_2O = 13,63	I. 13,46, II. 13,59

Diese wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, wenn auch sehr langsam, schon im Vacuum über Schwefelsäure schnell aber bei 80°, wobei sie ihren Glanz einbüssen und matt werden. Die Analyse der aus Aether umkrystallisirten wasserfreien Säure gab folgendes Resultat:

0,1740 g Substanz gaben 0,3335 g CO_2 und 0,0874 H_2O

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C = 52,63	52,27
H = 5,26	5,58
O = 42,11	—

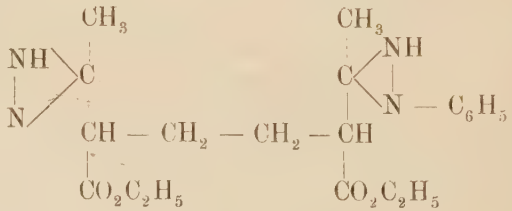
Diese Diacetyltetramethylendicarbonsäure schmilzt bei 210° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung und Bildung von hochsiedendem unangenehm riechenden Oele, welche wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnten. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigaether und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser.

III. Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Diacetyladipinsäureaether.

Mischt man gleiche Theile Diacetyladipinsäureaether und Phenylhydrazin, so tritt nach einiger Zeit beträchtliche Erwärmung ein. Wird das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, so theilt sich die Flüssigkeit nach etwa 10 Minuten in zwei Schichten und bei weiterem Erwärmen erstarrt das Ganze schliesslich zu einem gelblich gefärbten Krystallbrei. Das Rohproduct wird dann mit Aether digerirt, wodurch die öligen Beimengungen aufgelöst und durch Absaugen entfernt werden können. Nach dem Auswaschen mit Aether bleibt ein farbloses Pulver zurück, welches das Gemisch zweier Körper ist. Zur Trennung wird die Masse mit Methylalkohol, in welchem der eine Körper löslich ist, ausgekocht, wobei der andere ungelöst zurückbleibt. Nach dem Filtriren krystallisirt der Diphenylizindiacetyladipinsäureaether in schwach gelb gefärbten dünnen Tafeln aus, welche sofort rein sind. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2191 g Substanz gaben 0,5374 g CO_2 und 0,1480 H_2O
II. 0,1615 g „ „ 18cc N = 20°, B = 720 mm

Berechnet für C_6H_5



		Gefunden:	
		I	II
C =	66,95	66,89	—
H =	7,30	7,50	—
O =	13,73	—	—
N =	12,02	—	12,06

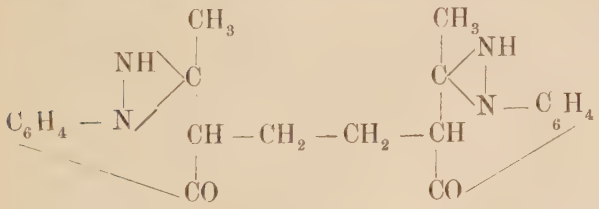
Dieser Diphenylizindiacetyladipinsäureaether schmilzt bei 145°; bei höherer Temperatur wird er wieder fest, indem er unter Abspaltung von Alkohol in Aethylen-Di-Methyloxychinizin übergeht. Er ist in Säuren leicht, dagegen in Alkalien unlöslich; seine alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung.

Zunächst wurde das vom Diphenylizindiacetyladipinsäureaether durch Auskochen mit Methylalkohol befreites ungelöst zurückgebliebenes farbloses Pulver untersucht. Zur Reinigung wurde es in wenig heissem Eisessig gelöst und die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser verdünnt und stehen gelassen. Nach kurzer Zeit schied sich die neue Verbindung in kleinen farblosen prismatischen Krystallen aus, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 130° folgende Zahlen bei der Analyse gab:

I. 0,1537 g Subst. gaben 0,3960 g CO_2 und 0,0853 g H_2O
II. 0,2830 g „ „ 37,5 ccm N t = 10° Bar = 722 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$:	Gefunden:
C = 70,58	I. 70,26 II. —
H = 5,88	6,16 —
O = 8,57	— —
N = 14,97	— 15,06

Dieser Körper ist also Aethylen-Di-Methyloxychinizin



Er schmilzt noch nicht bei 250°, ist in fast allen gewöhnlichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich; seine heisse

alkoholische Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine schwache bräunliche Färbung.

Dieses Aethylen-Di-Methyloxychinizin löst sich leicht in Alkalien und Säuren, besitzt also zugleich saure und basische Eigenschaften. Versetzt man die Lösung des Körpers in Kalilauge mit einer concentrirten Lösung des letzteren, so fällt ein dicker weisser Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich das Kaliumsalz des Aethylen-Di-Methyloxychinizins ist. Dieses Salz kann aus warmer Kalilauge umkrystallisirt werden und bildet kleine farblose Prismen, welche durch Neutralisiren mit Säuren den ursprünglichen Aether wieder abscheiden. Versetzt man die Lösung dieses Körpers in Alkalien mit salpetrigsaurem Natron und säuert unter Abkühlung mit Schwefelsäure an, so entsteht keine Färbung. Dieses Verhalten ist etwas auffallend. Das Di-Methyloxychinizin[1]) geht beim Behandeln mit Oxydationsmitteln, wie Salpeter oder salpetrige Säure, glatt in einen blauen Farbstoff, das sogenannte Dichinizinblau über:

$$\underset{\text{Di-Methyloxychinizin}}{C_{20}H_{18}N_4O_2} + O = \underset{\text{Dichinizinblau}}{C_{20}H_{16}N_4O_2} + H_2O$$

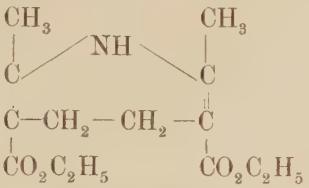
Durch Darstellung dieser Hydrazinderivate ist die Zusammensetzung des Diacetyladipinsäureaethers festgestellt worden.

---

1) Knorr. Ber. 17, 2046.

IV. Einwirkung von Ammoniak auf den Diacetyladipinsäureaether.

Dieser Versuch, welcher in der Hoffnung angestellt wurde, zu einem Körper von der Formel



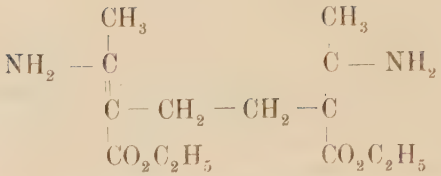
zu gelangen, hat, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ganz andere Resultate ergeben.

Behandelt man den rohen Diacetyladipinsäureaether mit sehr concentrirtem alkoholischem Ammoniak, so löst er sich darin klar auf. Nach 24 stündigem Stehen füllt sich die Flüssigkeit mit Krystallblättchen, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol vollkommen farblos erhalten werden. Sie wurden einmal aus Benzol umkrystallisirt und mit dem folgenden Resultat analysirt:

I. 0,1880 g Subst. gaben 0,4081 g CO_2 und 0,1485 g H_2O
II. 0,1728 g „ „ 0,3744 g „ „ 0,1338 g „
III. 0,1838 g „ „ 16,5 ccm N t = 14°; B = 724 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O_4$:	Gefunden:		
C = 59,15	I. 59,20	II. 59,09	III. —
H = 8,45	8,77	8,60	—
N = 9,85	—	—	10,09
O = 22,55	—	—	—

Dieser Körper besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:

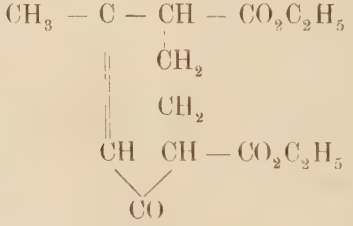


und kann daher als Diamidodiaethylidenadipinsäureaether bezeichnet werden. Er schmilzt bei 170°; in Wasser, Aether, Ligroin ist er schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Benzol und Toluol, auch in Salzsäure löst er sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit, welche aber beim Erwärmen unter Abscheidung eines Oeles sich trübt; gibt man nun jetzt überschüssiges Alkali hinzu und kocht, so entweicht Ammoniak in bedeutenden Mengen. Versetzt man die salzsaure Lösung dieses Aethers mit Platinchlorid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, beim langen Stehen scheidet sich aber Ammoniumplatinchlorid aus. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Diamidodiaethylidenadipinsäureaether beim Behandeln mit Säuren leicht wieder in Diacetyladipinsäureaether und Ammoniak zerlegt wird.

Denselben Diamidodiaethylidenadipinsäureaether erhält man, wenn man den Diacetyladipinsäureaether mit concentrirtem wässerigem Ammoniak stehen lässt.

V. Verhalten des Diacetyladipinsäureaethers bei der Distillation.

Bildung des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaethers.



Erhitzt man Diacetyladipinsäureaether in einer kleinen Retorte, so geht neben Wasser ein fast farbloses Oel über unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Da das Studium des obigen Zersetzungsproductes von bedeutendem Interesse zu sein versprach, wurde dasselbe in grösseren Mengen dargestellt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Um aber eine zu tief greifende Zersetzung zu vermeiden, wurde die Distillation im Vacuum (225 mm Druck) vorgenommen und zwar immer nur 10 g auf einmal verarbeitet. Das Destillat von mehreren solchen Operationen wurde dann bei 225 mm vorsichtig fractionirt. Unterhalb 180° ging etwas Acetyltrimethylencarbonsäureaether über, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 200°, zwischen welcher Temperatur und 240° bei weitem die Hauptmenge als hellgelbgefärbtes Oel überging. Nach nochmaligem sehr vorsichtigen Fractioniren gelang es schliesslich, ein fast farbloses Oel zu erhalten, welches constant bei 230—231° bei 225 mm überging und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

I.	0,2165 g	Substanz	gaben	0,5013 g	CO_2	und	0,1553 g	H_2O
II.	0,1947 g	„	„	0,4483 g	„	„	0,1342 g	„
III.	0,1522 g	„	„	0,3504 g	„	„	0,1092 g	„
IV.	0,1669 g	„	„	0,3859 g	„	„	0,1164 g	„

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_5$	Gefunden:			
C = 62,68	I. 63,15	II. 62,74	III. 62,79	IV. 63,03
H = 7,47	7,96	7,66	7,97	7,74
O = 29,84	—	—	—	—

Diese vier Analysen wurden mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt. Dieser Aether entsteht aus dem Diacetyladipinsäureaether durch einfache Wasserabspaltung:

$$C_{14}H_{22}C_6 = C_{14}H_{20}O_5 + H_2O$$

Die beobachteten Siedepunkte des Aethers sind folgende:

bei 200 mm = 226°—228°
„ 225 mm = 230°—231°
„ 300 mm = 237°—239°

Dieser Aether scheint übrigens auch bei gewöhnlichem Druck, in kleinen Quantitäten erhitzt, fast unzersetzt flüchtig zu sein. Das nach dem Distilliren in Vacuum erhaltene vollkommen farblose Oel färbte sich immer beim Stehen an der Luft nach und nach wieder gelblich.

Gibt man zu der Lösung des Aethers in Alkohol Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine intensive violette Färbung, welche viel blauer ist wie die oben beschriebene Eisenchloridfärbung des Diacetyladipinsäureaethers. Versetzt man eine aetherische Lösung dieses Aethers mit Natriumaethylat, so scheidet sich eine gelbliche Natriumverbindung aus, welche aber so hygroskopisch ist, dass von der Analyse Abstand genommen werden musste.

VI. Einwirkung von Schwefelsäure auf den Diacetyladipinsäureaether.

Es schien vom Interesse zu ermitteln, ob der Diacetyladipinsäureaether durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, analog dem Diacetbernsteinsäureaether, eine glatte Wasserabspaltung erleiden würde. Zu diesem Zweck wurde der ganz reine Diacetyladipinsäureaether unter Abkühlung mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure gemischt; er löste sich unter schwach brauner Färbung darin auf. Nach zweitägigem Stehen wurde das Product auf Eis gegossen und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wurde dann mit Soda gewaschen mit $CaCl_2$ getrocknet und der Aether abdestillirt. Es blieb ein gelblich gefärbtes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

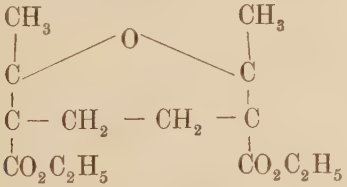
0,1480 g Substanz gaben 0,3406 g CO_2 und 0,1013 H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_5$	Gefunden
C = 62,68	62,76
H = 7,47	7,60
O = 29,84	—

Dieser Aether besitzt dieselben Eigenschaften wie der aus dem Diacetyladipinsäureaether durch Destillation gewonnene Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaether. Beim Fractioniren ging die ganze Menge zwischen 227°—232° (225 mm) über.

VII. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf den Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaether.

Um zu beweisen, dass dieser Aether wirklich die ihm in der Einleitung gegebene Formel besitzt, wurde sein Verhalten gegen Fünffachchlorphosphor studirt. Enthält der Aether wirklich eine Ketongruppe, so musste dieselbe durch diese Behandlung in die Gruppe CCl_2 übergehen. Besitzt der Aether dagegen, analog der von Knorr für die Carbopyrotritarsäureaether aufgestellten, die Formel:



so musste dieser an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoffatom vom Fünffachchlorphosphor unangegriffen bleiben.

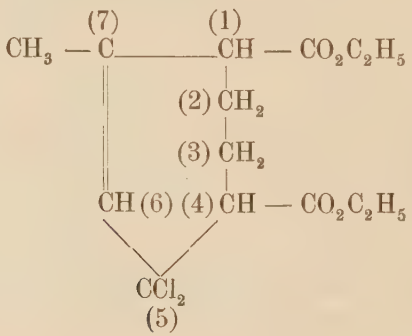
Der ganz reine Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaether wurde zu diesem Zweck in viel Chloroform gelöst und dann unter Abkühlung mit einem kleinen Ueber-

schuss von Fünffachchlorphosphor behandelt. Nach und nach löste sich fast alles unter Braunfärbung und schwacher Entwickelung von Salzsäure. Das Product wurde dann, mit Eis versetzt, stehen gelassen bis alles Phosphoroxychlorid zersetzt war. Dann wurde das Ganze mit reinem Aether extrahirt, mit Wasser und Soda gut gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und schliesslich der Aether und Chloroform bei niedriger Temperatur abdestillirt. Die letzten Spuren von Chloroform wurden aus dem Producte durch langes Stehenlassen in Vacuum entfernt. Das bräunlich gefärbte Oel gab dann bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1673 g Substanz gaben 0,3220 g CO_2 und 0,0986 g H_2O
II. 0,1931 g „ „ 0,1667 g AgCl.

Ber. für $C_{14}H_{20}O_4Cl_2$:	Gefunden:	
C = 52,01	I. 52,48	II. —
H = 6,19	6,54	—
Cl = 21,98	—	21,35
O = 19,82	—	—

Diese Zahlen, wenn sie auch begreiflicher Weise mit der theoretischen nicht sehr scharf übereinstimmen, zeigen doch, dass der Sauerstoff in dem ursprünglichen Aether in der Ketonform vorhanden war. Das Dichlorid besitzt also wahrscheinlich die Formel:



und ist daher als 7 Methyl, 5 Dichlor, 6,7 Dehydroheptamethylen, 1,4 Dicarbonsäureaether zu bezeichnen.

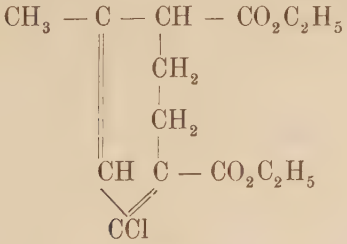
Es spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Salzsäure ab; kocht man es mit Zinkstaub und Alkohol am Rückflusskühler etwa 12 Stunden lang, so tritt glatt ein Molecül Salzsäure aus unter Bildung eines Oeles, welches durch Fractioniren im Vacuum gereinigt werden kann, es riecht stark nach Terpentin und siedet bei 170—175° (50 mm) Druck.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2135 g Substanz gab 0,4611 g CO_2 und 0,1348 g H_2O
II. 0,2127 g „ „ 0,1099 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{19}ClO_4$	Gefunden:	
C = 58,63	I. 58,90	II. —
H = 6,63	7,02	—
Cl = 12,39	—	12,70
O = 22,35	—	—

Diese Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel:



und ist daher 7 Methyl, 5 Chlor, 4, 5, 6, 7 Didehydroheptamethylen, 1,4 Dicarbonsäureaether.

VIII. Verseifung des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaethers.

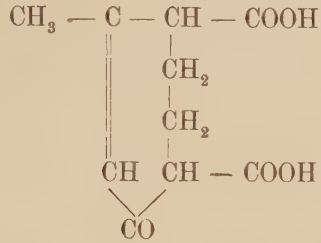
Mischt man diesen Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali, so tritt starke Bräunung und Ausscheidung vom kohlensauren Kali ein. Um die Reaction zu vollenden, wurde das Ganze einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit Wasser verdünnt. Es schied sich eine bedeutende Quantität eines stark nach Campfer riechenden Oeles aus, welches von der Lösung des Kalisalzes durch Extraction mit Aether entfernt wurde. Die dunkelgefärbte wässerige Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Es blieb eine kleine Quantität eines dunklen Oeles zurück, welches selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure in Vacuum nicht erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Product mit Wasser ausgekocht, in welchem der grösste Theil sich löste unter Rücklassung eines harzigen Körpers, welcher durch Filtriren entfernt werden konnte. Das jetzt fast farblose Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein nur schwach gefärbtes Oel zurück, welches nach einiger Zeit fast vollständig erstarrte. Die Masse wurde dann durch Ausbreiten auf der Thonplatte von öligen Bemengungen befreit und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1231 g Substanz gaben 0,2560 g CO_2 und 0,0670 g H_2O
II. 0,1843 g „ „ 0,3848 g „ „ 0,0894 g „

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$:	gefunden:
C = 56,60	I. 56,71 II. 56,94
H = 5,67	6,04 5,39
O = 37,73	— —

Diese Säure ist also die freie Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure:



Sie ist ziemlich leicht löslich in Aether, Alkohol und Aceton, dagegen schwer löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Aus heissem Wasser krystallisirt sie bei langsamem Abkühlen in flachen Tafeln, die bei 189° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen auf 250° entweicht Kohlensäure und es destillirt ein farbloses Oel über, welches beim Erkalten fest wird.

Gibt man zu der warmen wässerigen Lösung dieser Säure essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahl gab:

0,1677 g Substanz gaben 14,5 ccm Nt = 9°; B = 722 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
N = 9,27	9,80

Dieser Körper, welcher bei 192° schmilzt, ist also Phenylizinmethylketodehydroheptamethylendicarbonsäure und durch seine Entstehung ist es bewiesen, dass die Säure wirklich eine Ketongruppe enthält.

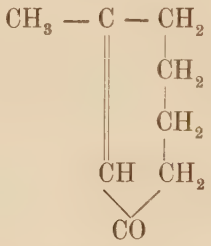
Das nach dem Verseifen des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureaethers durch Extrahiren mit Aether von dem Kalisalze getrennte neutrale Oel wurde durch Frac-

tioniren gereinigt. Bei der ersten Destillation ging fast alles zwischen 160—210° über und nach mehrmaligem Fractioniren bekam man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 188°—190° (720 mm) überging. Die Analyse gab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{12}O$ übereinstimmen:

I. 0,1868 g Substanz gaben 0,5293 g CO_2 und 0,1665 g H_2O
II. 0,1668 g „ „ 0,4709 g „ „ 0,1458 g „

Berechnet für $C_8H_{12}O$:	Gefunden:	
C = 77,42	I. 77,22	II. 76,91
H = 9,68	9,90	9,72
O = 12,90	—	—

Dieser Körper ist ohne Zweifel das freie Methylketodehydroheptamethylen:



entstanden aus der Dicarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_{12}O + 2CO_2.$$

Dieses Keton bildet ein farbloses, stark nach Campfer riechendes Oel. Erhitzt man diesen Körper mit concentrirtem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150° etwa 8 Stunden lang, so wird derselbe in eine Imidoverbindung übergeführt.

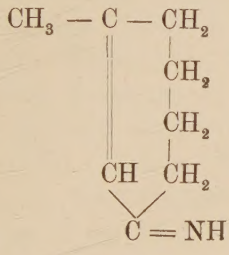
Zur Isolirung derselben wurde der Röhreinhalt mit Wasser stark verdünnt und mit Aether extrahirt. Die aetherische Lösung wurde dann mit Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdistillirt. Es blieb

ein braunes Oel zurück, welches, mit Salzsäure behandelt, fast vollständig gelöst wurde. Nach dem Filtriren wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdämpfen distillirt. Es ging schwach gelb gefärbtes Oel über, welches mit Aether extrahirt, mit K_2CO_3 getrocknet und Aether abgetrieben wurden. Es blieb ein farbloses Oel zurück, welches nach einigem Stehen über Schwefelsäure folgende Zahl bei der Analyse gab:

0,1486 g Substanz gab 14,8 ccm N bei t = 15° B = 722 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}N$:	Gefunden:
N = 11,38	11,12

Der Körper ist also wahrscheinlich Methylimidodehydroheptamethylen:



Es bildet ein ziemlich leicht flüchtiges Oel, das dem Coniïn äusserst ähnlich riecht, und welches an der Luft sich sehr rasch dunkel färbt. Gibt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid hinzu und erwärmt gelinde, so tritt Reduction unter Abscheidung vom Platin ein.

Vita.

30. September 1863 zu Dorf Karolowka in Russland, Gouvernement Kiew, als Sohn eines Gutsbesitzers geboren, genoss ich die Bildung an der Realschule zu Bielajw-Tzerkow; nach bestandener Prüfung widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, zu welchem Zweck ich die Universität zu Leipzig bezog, an der ich vom Wintersemester 1881/82 bis 1884/85 verblieb und die folgenden Vorlesungen besuchte: Organische und anorganische Chemie, sowie chemisches Practicum Prof. H. Kolbe; Physik — Prof. Hankel; Mineralogie, Petrographie, petrographisch-mikroskopische Uebungen — Prof. F. Zirkel; Geologie — Prof. H. Credner; chemische Technologie — Prof. Stohmann; theoretische Chemie, Gasanalyse — Prof. E. v. Meyer; aromatische Verbindungen — Prof. A. Weddige; historische Einleitung in das Studium der Chemie, chemische Tagesliteratur — Dr. Ost.

Um aber auch die andere, hauptsächlich an der Hochschule zu München vertretene Richtung meines Faches kennen zu lernen, wandte ich mich dieser Universität zu, wo ich mich von Wintersemester 1884/85 bis Sommersemester 1886 aufhielt und die Vorlesungen: Chemisches Practicum — Prof. A. v. Baeyer; Benzolderivate — Dr. v. Pechmann; physikalische und chemische Krystallographie, Bestimmung der Mineralien — Prof. P. Groth; chemische Tagesliteratur — Dr. W. H. Perkin (jun.) hörte.